

000633651
WPI Acc No: 1968-79753P/196800

Stabilisation of polyamides with a combination of (a) An organic or inorganic Cu (I) or Cu (II) salt (b) a phosphine (c) optionally an organic or inorganic salt

A & E

#6

Patent Assignee: FARBENFAB BAYER AG (FARB)

Number of Countries: 010 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicant No	Kind	Date	Week
NL 6612672	A				196800	B
AU 6610395	A				196801	
BE 686692	A				196801	
CH 472458	A				196801	
DE 1237309	A				196801	
FR 1491943	A				196801	
GB 1084699	A				196801	
US 3505285	A				197015	
CA 844049	A				197024	
JP 71035501	B				197141	

Priority Applications (No Type Date): DE F47169 A 19650911

Abstract (Basic): NL 6612672 A

Stabilisation of polyamides with a combination of (a) An organic or inorganic Cu (I) or Cu (II) salt (b) a phosphine (c) optionally an organic or inorganic salt of HI

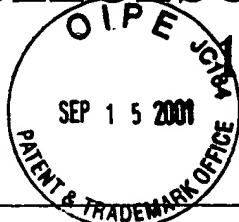
The polymer preferably contains 0.0001-0.1% Cu, 0.001-0.1% P and 0.001-5.0% I in the form of a salt of HI, e.g. NH4I, NaI, KI, etc. hydriodides of primary, secondary or tertiary amines, quaternary ammonium iodides, hydriodides of amino acid esters and amides and iodides of carbamyl ammonium compounds. Particularly suitable are KI or N,N-dimethyldodecylamine hydriodide. Suitable phosphines are, for example, trialkyl, triaryl or tri (alkyl-aryl) phosphines such as triphenyl phosphine, tributyl phosphine, tris-(hydroxy-ethyl) phosphine, etc. Examples of suitable addition compounds are CuCl.2 triphenylphosphine and CuI.tri-n-butyl phosphine.

The stabilisers may be added to the raw materials used for polyamide manufacture or they may be compounded into the finished polymer, e.g. in an extruder. Colourless products are formed in both cases.

Derwent Class: A00



AUSLEGESCHRIFT



237 309

Deutsche Kl.: 39 b - 22/04

Nummer: 1 237 309
 Aktenzeichen: F 47169 IV c/39 b
Anmelddatag: 11. September 1965
Auslegetag: 23. März 1967

E
#6

1

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Polyamiden unter Verwendung von Kombinationen von Kupfer- und Phosphorverbindungen als Stabilisatoren. Formkörper aus Polyamiden, die durch Polymerisation sowohl von Diaminen und Dicarbonsäuren als auch von Amino-carbonsäuren oder deren Lactamen erhalten worden sind, z. B. Fäden, Borsten oder Folien, werden durch Einwirkung von Luft und Sauerstoff, besonders bei höheren Temperaturen, geschädigt, und zwar in der Weise, daß die relative Viskosität abfällt und die Festigkeits- und Dehnungseigenschaften schlechter werden. Gleichzeitig färbt sich das Polyamid in zunehmendem Maße braun.

Es ist bekannt, Polyamide gegen die schädigenden Einflüsse von Luft und Sauerstoff bei höheren Temperaturen durch Zusätze von Stabilisatoren zu schützen. Als Stabilisatoren wurden beispielsweise schon folgende Verbindungen vorgeschlagen:

Mangansalze anorganischer und organischer Säuren, Kupfersalze anorganischer und organischer Säuren, Derivate der Sauerstoffsäuren des Phosphors, aromatische Amine oder Phenole.

Bevorzugt wurden auch Kombinationen dieser Verbindungsgruppen miteinander oder mit Verbindungen, die allein keine Stabilisatorwirkung haben, wie (Erd-) Alkalihalogenide, Jod, Arylsulfonsäuren usw., verwendet.

Es ist bekannt (deutsche Auslegeschrift 1 152 816), Kupfer(II)-salze zusammen mit Phosphortrihalogenid bzw. Phosphoroxyhalogenid als Stabilisator für Polyamide zu verwenden. Jedoch sind Phosphortrihalogenide sowie Phosphoroxyhalogenide infolge ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit und ätzenden Wirkung schwierig zu handhaben. Außerdem bewirken diese Verbindungen oder ihre Reaktionsprodukte mit Polyamiden oder polyamidbildenden Ausgangsstoffen Korrosion an den zur Durchführung des Verfahrens notwendigen Apparaturen. Weiterhin bewirkt der Zusatz einen Anstieg der Schmelzviskosität der Polyamide beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 180°C, wodurch Produkte erhalten werden, die beispielsweise zur spinntechnischen Verarbeitung nicht geeignet sind.

Die bisher verwendeten Stabilisatoren haben den Nachteil, daß entweder ihre Stabilisatorwirkung nicht ausreichend ist, z. B. bei den Mangansalzen, Phosphorverbindungen oder Phenolen, oder daß, sie vor allem, wenn sie dem polyamidbildenden Ausgangsgemisch vor der Polymerisation zugegeben werden, Verfärbungen hervorrufen, z. B. die Kupfersalze, oder daß sie lichtempfindlich sind und dadurch im Laufe der

Verfahren zur Herstellung wärmestabilisierter Polyamide

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

Als Erfinder benannt:

Dr. Karl Heinz Hermann,
Dr. Hans Rudolph, Krefeld-Bockum

2

Zeit das Polyamid verfärbten, z. B. die aromatischen Amine oder Phenole.

Es wurde nun gefunden, daß man Polyamide unter Vermeidung der genannten Nachteile stabilisieren kann, wenn man zur Wärmestabilisierung eine Kombination aus a) einem Salz des ein- oder zweiwertigen Kupfers mit einer anorganischen oder organischen Säure und b) einem Phosphin einsetzt. Erfahrungsgemäß verwendet man als Phosphine vorzugsweise die schwerer flüchtigen Verbindungen aus der Reihe der Triaryl- oder Trialkyl- bzw. Tri-(aryl-alkyl)-phosphine. Beispiele hierfür sind Triphenylphosphin, Tris-(dimethylaminophenyl)-phosphin, Trimethylolylphosphin, Phenyldimethylphosphin, Dimethylaminophenyldimethylphosphin, Naphthyldiethylphosphin, Tributylphosphin, Tripentylphosphin, Trioctylphosphin, Tris-(oxyäthyl)-phosphin oder Tricyclo-pentylphosphin. Als Kupfersalze werden vorzugsweise die Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-salze der Halogenwasserstoffsäuren, der Cyanwasserstoffsäure oder die Kupfersalze der aliphatischen Carbonsäuren verwendet.

Beispiele für Kupfersalze sind: Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(I)-bromid, Kupfer(I)-jodid, Kupfer(I)-cyanid, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-acetat oder Kupfer(II)-stearat.

Die Kupfersalze werden zweckmäßig in einer solchen Menge zugesetzt, daß das Polyamid 0,0001 bis 0,1, vorzugsweise 0,001 bis 0,02 Gewichtsprozent Kupfer enthält. Die Phosphorverbindungen werden in einer solchen Menge zugesetzt, daß das Polyamid 0,001 bis 0,1, vorzugsweise 0,001 bis 0,05 Gewichtsprozent Phosphor enthält.

Die erfahrungsgemäß verwendeten Kombinationen aus Kupfersalzen und Phosphorverbindungen stellen entweder Mischungen der Komponenten dar oder sind stabile, kristallisierte Additionsverbindungen aus Phos-

phinen und Substanzen der Formel Cu X, worin X Chlor, Brom, Jod oder Cyan bedeutet. Als Beispiel für diese aus den Komponenten gegebenenfalls bei höherer Temperatur zugänglichen Additionsverbindungen seien $\text{CuCl} \cdot 2 \text{Triphenylphosphin}$, $\text{CuBr} \cdot 2 \text{Triphenylphosphin}$, $\text{CuJ} \cdot \text{Tri-n-butylphosphin}$, $\text{CuJ} \cdot \text{Tri-n-pentylphosphin}$, $\text{CuJ} \cdot 2 \text{Triphenylphosphin}$ oder $\text{CuCN} \cdot \text{Triphenylphosphin}$ genannt.

Die erfundungsgemäß verwendete Stabilisatorkombination kann dem polyamidbildenden Ausgangsgemisch vor der Polymerisation zugesetzt werden und die Polymerisation anschließend in bekannter Weise kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, ohne daß dabei Verfärbungen der Polyamidschmelze auftreten.

Es ist jedoch auch möglich, die erfundungsgemäßen Stabilisatoren erst während oder nach der Polymerisation mit der Polyamidschmelze zu vermischen, wobei bekannte Mischvorrichtungen, wie Extruder oder Kneter, benutzt werden können.

Neben den erfundungsgemäß verwendeten Stabilisatoren können die Polyamide noch übliche Zusätze, wie Pigmente, Farbstoffe, Lichtstabilisatoren, Füllstoffe, wie Glasfasern, Gleit- und Entformungsmittel oder Kristallisierungsanreger enthalten.

Die erfundungsgemäß stabilisierten Polyamide — die insbesondere gegen die oxydative Schädigung bei höheren Temperaturen stabilisiert sind — eignen sich hervorragend für die Herstellung von technischer Seide für Fischnetze, Treibriemen, Förderbänder, Reifencord oder Formkörpern, die einer thermischen Belastung bei freiem Zutritt von Luft oder Sauerstoff ausgesetzt sind.

Zusammenfassend können folgende Vorteile bei der Verwendung von Kupferverbindungen in Kombination mit Phosphinen festgestellt werden, die erklärbar sind durch die chemische Beständigkeit der Phosphine gegenüber verseifenden oder spaltenden Agenzien und die Vermeidung von Sekundärreaktionen der Verseifungs- oder Spaltungsprodukte:

Es entstehen keine verfärbten Produkte bei Zugabe vor der Polymerisation und bei Einarbeitung über Schneckenpressen. Es treten keine teilweise vernetzten Produkte bei Einarbeitung über Schneckenpressen (wie z. B. bei Verwendung von aliphatischen und aromatischen Estern der Phosphorig- oder Phosphorsäure [s. Vergleichsbeispiel 4]) und keine Korrosionen (wie z. B. bei Verwendung von Halogeniden der Phosphorig- oder Phosphorsäure) auf. Des weiteren tritt keine zusätzliche Kettenabbrecherwirkung bei Zugabe vor der Polymerisation (wie bei Phosphorig- oder Phosphorsäure und allen ihren verseifbaren Derivaten) auf.

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 1,1 kg Caprolactam, 35 g Aminocapronsäure und 0,79 g $\text{CuCl} \cdot 2 \text{Triphenylphosphin}$ (entspricht 0,008 % Cu und 0,008 % P im Endprodukt) wird in einem Autoklav in üblicher Weise bei einer Temperatur von 270°C polykondensiert. Anschließend wird das entstandene Polyamid als Borste abgesponnen, zu Granulat zerhackt, durch Auskochen mit Wasser von monomeren Anteilen befreit und getrocknet. Das erhaltene Produkt ist völlig farblos und hat eine relative Viskosität von 3,12 (bestimmt an der 1%igen Lösung in m-Kresol). Zur Prüfung der Stabilität gegenüber Luftoxydation wird es in einem Trockenschrank bei 150°C und freiem Luftzutritt aufbewahrt.

Nach 144 Stunden beträgt die relative Viskosität 3,46, nach 500 Stunden 3,16 und nach 1000 Stunden 2,96.

Bei einem Vergleichsprodukt gleicher relativer Viskosität, das jedoch ohne Stabilisatorzusatz hergestellt worden war, fiel unter denselben Bedingungen die relative Viskosität nach 144 Stunden auf 2,61, nach 500 Stunden auf 2,36 und nach 1000 Stunden auf 2,21. Außerdem färbte sich das Vergleichsprodukt wesentlich schneller und stärker braun.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird unter Zusatz von 0,30 g $\text{Cu(II)} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (entspricht 0,011 % Cu im Endprodukt) und 0,52 g Triphenylphosphin (entspricht 0,006 % P im Endprodukt) ein Polyamid mit einer relativen Viskosität von 3,18 hergestellt. Das Produkt ist völlig farblos. Bei der Aufbewahrung in einem Trockenschrank bei 150°C und freiem Luftzutritt beträgt seine relative Viskosität nach 144 Stunden 3,48, nach 500 Stunden 3,09 und nach 1000 Stunden 2,94. Ein unter gleichen Bedingungen nur unter Zusatz von 0,30 g $\text{Cu(II)} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ hergestelltes Polyamid ist grünlich gefärbt.

Beispiel 3

2 kg Polycaprolactam mit einer relativen Viskosität von 3,15 werden mittels einer üblichen Schneckenpresse aufgeschmolzen und dabei mit 1,38 g $\text{Cu(I)} \cdot \text{J} \cdot \text{Tri-n-butylphosphin}$ (entspricht 0,011 % Cu und 0,0055 % P) homogen vermischt. Das stabilisatorhaltige Polyamid wird als Borste abgesponnen, zu Granulat zerhackt und getrocknet. Es ist völlig farblos und hat nunmehr eine relative Viskosität von 3,08. Bei der Aufbewahrung im Trockenschrank bei 150°C und freiem Luftzutritt beträgt seine relative Viskosität nach 144 Stunden 3,32, nach 500 Stunden 3,12 und nach 1000 Stunden 2,99.

Beispiel 4

Analog zu Beispiel 3 wird unter Zusatz von 0,35 g $\text{Cu(II)} \cdot \text{acetat} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (entspricht 0,006 % Cu) und 0,44 g Diphenyläthylphosphin (entspricht 0,003 % P) ein Polyamid mit einer relativen Viskosität von 3,01 hergestellt. Das Produkt ist völlig farblos. Bei der Aufbewahrung in einem Trockenschrank bei 150°C und freiem Luftzutritt beträgt seine relative Viskosität nach 144 Stunden 3,24, nach 500 Stunden 3,05 und nach 1000 Stunden 2,92. Ein unter gleichen Bedingungen unter Zusatz nur von 0,35 g $\text{Cu(II)} \cdot \text{acetat}$ hergestelltes Polyamid ist leicht graugrün gefärbt.

Im folgenden sind Vergleichsversuche angegeben in denen der technische Fortschritt der Kombination von Kupferverbindungen mit Phosphinen gegenüber Kombinationen mit anderen Phosphorverbindungen dargelegt ist.

a) Ein Gemisch aus 1,1 kg Caprolactam, 35 g Aminocapronsäure und 0,91 g $\text{Cu(I)} \cdot \text{Cl} \cdot 2 \text{Triphenylphosphit}$ (entspricht 0,008 % Cu und 0,009 % P im Endprodukt) wird in einem Autoklav in üblicher Weise bei einer Temperatur von 270°C polykondensiert. Anschließend wird das entstandene Polyamid als Borste abgesponnen, zu Granulat zerhackt, durch Auskochen mit Wasser von monomeren Anteilen befreit und getrocknet. Das erhaltene Produkt ist stark blaugrau verfärbt.

b) Analog Vergleichsbeispiel a) wird unter Zusatz von 0,50 g [Cu(I)-J-Triisopropylphosphit (entspricht 0,008 % Cu und 0,004 % P im Endprodukt)] ein stark blaugraue gefärbtes Polyamid erhalten.

c) Analog Vergleichsbeispiel a) wird unter Zusatz von 0,32 g Cu(II)-Cl₂ · 2 H₂O (entspricht 0,012 % Cu im Endprodukt) und 1,24 g Trinonylphenylphosphit (entspricht 0,006 % P im Endprodukt) ein stark blaugraue gefärbtes Polyamid erhalten.

d) 2 kg farbloses Polycaprolactam mit einer relativen Viskosität von 3,15 werden mittels einer üblichen Schneckenpresse aufgeschmolzen und dabei mit 1,44 g Cu(I)-Cl—Triphenylphosphit (entspricht 0,011 % Cu und 0,0055 % P) homogen vermischt. Anschließend wird das Produkt als Borste abgesponnen, zu Granulat zerhackt und getrocknet. Es ist rötlichbraun gefärbt und hat eine relative Viskosität von 3,38.

Triphenylphosphin selbst zeigt keine Stabilisatorwirkung bei Polyamiden. Dies wird durch folgenden Vergleichsversuch belegt:

2 kg Polycaprolactam mit einer relativen Viskosität von 3,11 werden mittels einer üblichen Schnecken-

presse aufgeschmolzen und dabei mit 10 g Triphenylphosphin (entspricht 0,059 % P) homogen vermischt. Anschließend wird das Polyamid als Borste abgesponnen, zu Granulat zerhackt und getrocknet. Es ist farblos und hat eine relative Viskosität von 3,02. Bei der Aufbewahrung im Trockenschrank bei 150 °C und freiem Luftzutritt fällt die relative Viskosität nach 144 Stunden auf 2,65, nach 500 Stunden auf 2,48 und nach 1000 Stunden auf 2,24.

Patentanspruch:

Verfahren zur Wärmestabilisierung von Polyamiden durch Zusatz von Kombinationen von Kupfer und Phosphor enthaltenden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Wärmestabilisierung eine Kombination aus a) einem Salz des ein- oder zweiwertigen Kupfers mit einer anorganischen oder organischen Säure und b) ein Phosphin verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 152 816.